

Quick Search	Advanced Search	Number Search	Last result list	My patents list	Classification Search	Help
<p>Quick Help</p> <ul style="list-style-type: none"> Why are some links disabled for certain documents? Why does a list of documents with the heading "Also published as" sometimes appear, and what are these documents? What does A1, A2, A3 and B stand for after an EP publication number in the "Also published as" bar? What is a "lead document"? What are "citing documents"? What information will I find if I click on the link "View document in the European Register"? Why do I sometimes find the abstract of a corresponding document? Why isn't the abstract available for XP documents? What is a "citable"? 						

POLYESTER-BASED HIGHLY SHRINKABLE ORIENTED FILM WITH AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

Patent number: KR20020008899
 Publication date: 2002-02-01
 Inventor: BAEK SANG HYEON (KR), SONG GI SANG (KR)
 Applicant: KOLON INC (KR)
 Classification: C08J5/18; C08J5/18; (IPC1-7): C08J5/18
 International: C08J5/18; C08J5/18; (IPC1-7): C08J5/18
 European: C08J5/18; C08J5/18; (IPC1-7): C08J5/18
 Application number: KR20000041806 20000721
 Priority number(s): KR20000041806 20000721

View INPADOC patent family
 View forward citations

Report a data error here

Abstract of KR20020008899

PURPOSE: Provided is a polyester-based oriented film excellent in heat-shrinkage property, slip property, and transparency, which can be used for labels of containers. CONSTITUTION. The polyester-based highly shrinkable oriented film comprises 10-89wt% of poly trimethylene terephthalate(PTT), 1-30wt% of poly ethylene terephthalate(PET), 30-60wt% of glycol modified copolyester (PETG) produced by polycondensing dicarboxylic acid, ethylene glycol(EG), and 1,4-cyclohexane dimethanol(CHDM), and 0.01-0.3wt%(based on the total weight of the resin) of spherical inorganic particles having the ratio of short diameter/long diameter being 0.8-1.0. And the film has a haze of less than 4.0, a copper friction coefficient of less than 0.4, a traverse shrinkage rate by hot blast of 50-70%(100deg.Cx30sec), and a longitudinal shrinkage rate by hot blast of less 5%(100deg.Cx30sec).

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. 7
C08J 5/18

(11) 공개번호 2002- 0008899
(43) 공개일자 2002년02월01일

(21) 출원번호 10- 2000- 0041806
(22) 출원일자 2000년07월21일

(71) 출원인 주식회사 코오롱
구광시
경기 과천시 별양동 1- 23

(72) 발명자 송기상
경상북도구미시송정동32- 4청원동산타운401호
백상현
경상북도구미시형곡동3주공아파트301동402호

(74) 대리인 조활래

심사청구 : 없음

(54) 폴리에스테르계 고수축 연신 필름 및 그의 제조방법

요약

본 발명은 용기 라벨 용도로 주로 사용되는 폴리에스테르계 고수축 연신 필름에 관한 것으로서, 폴리트리메틸렌테레프탈레이트(PTT) 10~69중량%, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 1~30중량% 및 디카르복실산 성분과 에틸렌글리콜(EG) 및 1,4- 싸이클로헥산디메탄올(CHDM)으로 구성된 글리콜 성분의 중축합 반응으로 제조되는 글리콜 모디파이드 코폴리에스테르(PETG) 30~60중량%가 블렌딩 되어 있으며, 단경/장경 비가 0.8~1.0인 구형 무기입자를 0.01~0.3 중량%(수지 전체 중량 대비) 함유하고, 헤이즈(Haze)가 4.0 이하이고, 동 마찰계수가 0.4 이하인 것을 특징으로 한다. 본 발명의 필름은 종방향 열팽수축율이 5% 이하이고, 횡방향 열팽수축율이 50~70% 이다. 본 발명의 필름은 경시변화 안정성 등의 열수축 특성, 슬립성 및 투명성이 우수하여 용기 라벨 용도로 적합하다.

색인어

폴리에스테르, 필름, 연신, 고수축, 용기 라벨, 블렌드, 1,4- 싸이클로헥산디메탄올, 폴리트리메틸렌테레프탈레이트, 슬립성, 열수축 특성

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 용기 라벨용 수축 필름으로 주로 사용되는 폴리에스테르계 고수축 연신 필름 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

용기의 라벨용 필름으로는 폴리비닐클로라이드(이하 "PVC"라고 한다) 수축 필름, 폴리에틸렌테레프탈레이트(이하 "PET"라고 한다) 수축 필름 및 연신 폴리스타이렌(이하 "OPS"라고 한다) 수축 필름이 널리 사용되고 있다.

수축 필름으로 제조된 용기 라벨은 용기보다 크게 제조되어 라벨링시 가해지는 열에 의해 수축되면서 라벨과 용기의 일체감을 향상시킬 수 있고, 용기의 형상에 관계없이 라벨링이 가능한 장점이 있다.

용기 라벨용 필름에는 일축(한방향) 수축율이 요구된다. 현재 용기 라벨용 수축 필름으로는 가격이 싸고 성형이 용이한 이유로 PVC 수축 필름이 가장 널리 사용되고 있다.

그러나 PVC 수축 필름은 수축율이 낮아 고수축이 요구되는 용도에는 사용이 곤란하며, 소각 폐기시 염소를 함유하는 다이옥신 등의 유해가스가 많이 발생하여 환경을 오염시키는 문제가 있다. 더욱 PVC 제조시 가소제 등의 첨가제가 많이 사용되며, 이들 첨가제 중에는 암을 유발하는 물질도 포함 될 수 있어서 식품 등을 직접 포장하는 용도로는 사용 될 수 없다.

이와 같은 PVC 수축 필름의 문제점을 해결하기 위하여 현재 OPS 수축 필름이 개발, 사용되고 있다. OPS 수축 필름은 폴리스티렌 용기의 라벨로 사용할때 용기와 라벨이 동일 소재라는 측면으로 재합용율을 높이는 것이 목적이다. 그러나 인쇄성 불량 및 보관상의 어려움 등으로 시장확대가 되지 못했다. 특히 OPS의 자연 수축율의 문제는 인쇄 공정 중에 경시 수축으로 인하여 인쇄 불량이 많고, 필름의 보관시 냉장실과 같은 저온 창고가 필수적이며, 여름에는 운반에도 문제가 있다. 인쇄성의 경우 특별 잉크를 사용하여야 하며 색도가 많을수록 인쇄성은 저하한다.

한편, 상기 PVC 수축 필름이나 OPS 수축 필름의 여러 문제점을 해결하기 위하여 PET 수축 필름이 용기 라벨용 필름으로 개발되어 사용되고 있다. PET 수축 필름의 경우 용기와 라벨을 동일 소재를 사용하여 회수, 재합용성을 높일 수 있고, 수축율 혹은 수축 속도의 조절이 용이하며, 일반 라벨용 뿐만아니라 용기 전체 피복용으로도 가능한 장점이 있다. 또한 PVC 수축 필름 대비 저온 수축성이 좋고, 고온 라벨링이 가능하고, 스티프니스가 높아 OPS 혹은 PVC 수축 필름보다 10~25% 낮은 두께로 사용 가능 하다.

라벨용 열수축 필름의 자연 수축 특성은 매우 불리한 특성인데 폴리에스테르계 수축 필름의 경우 경시변화 안정성이 타 소재에 비하여 매우 우수하므로 실용화에 유리하다.

기존의 필름들은 고온의 레토르트 처리가 가능한 필름도 있으나 그나마도 내열성이 낮아 살균 처리에는 부적합하다. 그러나 폴리에스테르계 열수축 필름은 OPS나 PVC에서는 볼 수 없는 특유의 내열성을 가지고 있기 때문에 레토르트 처리나 고온 살균 처리에도 문제가 없다. 인쇄적성도 PVC 수축용 필름 잉크를 그대로 적용하는 것이 가능하며 PVC 대비 이물 이 없고 평활성이 좋아 선명한 다색인쇄가 가능하다.

이와 같은 폴리에스테르계(PET) 수축 필름은 테레프탈산(TPA)과 에틸렌글리콜(EG)을 중합시켜 폴리에틸렌테레프탈레이트를 제조 할 때 산성분으로 이소프탈산(IPA) 또는 디메틸- 2,6- 나프탈렌디카르복실레이트(NDC) 등을 공중합 시키거나, 글리콜 성분으로 디에틸렌글리콜(DEG) 또는 1,4- 싸이클로헥산디메탄올(이하 "CHDM" 이라고 한다)을 공중합 시키거나, 이와 같이 제조된 코폴리에스테르들을 블렌딩하여 제조해 오고 있다. 그러나 상기의 종래 폴리에스테

르게 수축 필름들은 슬립성이 부족하여 후가공 공정성이 불량한 문제점이 있었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 경시변화 안정성 등의 열수축 특성과 투명성이 우수하며, 환경오염의 문제가 없고, 인쇄성이 양호하며, 보관이 용이하며, 특히 슬립성이 양호하여 후가공 공정성이 개선되는 폴리에스테르계 고수축 연신 필름과 그의 제조방법을 제공하고자 한다.

발명의 구성 및 작용

이와 같은 과제를 달성하기 위한 본 발명의 폴리에스테르계 고수축 연신 필름은 폴리트리메틸렌테레프탈레이트(PTT) 10~69중량%, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 1~30중량% 및 디카르복실산 성분과 에틸렌글리콜(EG) 및 1,4-사이클로헥산디메탄올(CHDM)으로 구성된 글리콜 성분의 중축합 반응으로 제조되는 글리콜 모디파이드 코폴리에스테르(PETG) 30~60중량%가 블렌딩 되어 있으며, 단경/장경 비가 0.8~1.0인 구형 무기입자를 0.01~0.3중량% 함유함을 특징으로 한다.

본 발명의 필름은 헤이즈(Haze)가 4.0 이하이고, 동 마찰계수가 0.4 이하이며, 횡방향 열풍수축율(100°C×30초)이 50~70%이며, 종방향 열풍수축율(100°C×30초)이 5% 이하이다.

이하 본 발명을 상세하게 설명한다.

먼저 본 발명은 압출기 내에 폴리트리메틸렌테레프탈레이트(PTT) 10~69 중량%, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 1~30중량% 및 디카르복실산 성분과 에틸렌글리콜(EG) 및 1,4-사이클로헥산디메탄올(CHDM)으로 구성된 글리콜 성분의 중축합 반응으로 제조되는 글리콜 모디파이드 코폴리에스테르(PETG) 30~60중량%를 투입하여 이들을 블렌딩함과 동시에 수지 전체중량 대비 단경/장경 비가 0.8~1.0인 구형 무기입자 0.01~0.3중량%를 첨가하여 이들을 용융, 압출한다. 이때 사용하는 글리콜 모디파이드 코폴리에스테르(Glycol Modified Copolyester) 중합시 CHDM의 사용량은 전체 EG 사용량 대비 10~30중량%로 하는 것이 바람직 하다.

상기 폴리트리메틸렌테레프탈레이트(이하 "PTT"라고 한다)의 용점은 226.6°C, 유리전이온도는 43.4°C, 결정화 속도는 166.1초(190°C), 밀도는 1.33g/cm³이다. 상기 폴리에틸렌테레프탈레이트(이하 "PET"라고 한다)의 용점은 253.7°C, 유리전이온도는 75.8°C, 결정화 속도는 211.6초(210°C), 밀도는 1.40g/cm³이다. 상기 글리콜 모디파이드 코폴리에스테르(이하 "PETG"라고 한다)의 용점은 없고, 유리전이온도는 81°C, 결정화 속도는 무정형으로 없다.

블렌딩시 PET 함량이 상기 범위를 초과하면 필름의 수축특성이 부족하게 되고 PETG 함량이 상기 범위를 초과하게 되면 경시 자연 수축이 발생하여 필름의 외관이 불량하게 된다.

본 발명은 연신된 고수축 필름의 슬립성을 개선하기 위하여 안티블록킹제도 효과가 탁월한 구형 무기입자를 블렌딩수지 제조시 첨가 함을 특징으로 한다. 이때 첨가하는 구형 무기입자는 단경/장경 비가 0.8~1.0이고, 구형 무기 입자의 첨가량은 수지 중량 대비 0.01~0.3중량% 범위 내에서 필름에 요구되는 슬립성과 헤이즈 수준을 고려하여 적절하게 조절한다. 상기 구형 무기 입자의 단경/장경 비가 상기 범위를 벗어나는 경우에는 필름 표면에 형성되는 돌기형태가 불균일하게 되어 양호한 슬립성을 얻기 어렵다.

이와 같이 압출된 필름을 연속해서 수지의 유리전이온도(Tg) 이하로 급냉하고 계속해서 45~85℃의 온도에서 3.5~5.0배의 연신비로 횡연신하고, (횡연신 온도 - 5℃)~(횡연신 온도 + 10℃)의 온도에서 열처리 하여 폴리에스테르계 고수축 연신 필름을 제조한다. 연신온도 및 열처리 온도가 상기 범위보다 높은 경우에는 필름의 열수축율이 저하되어 고수축 특성을 얻기 어렵다.

이와 같이 제조된 본 발명의 필름은 종방향의 열팽수축율이 5% 이하이고, 횡방향의 열팽수축율이 50~70% 이다. 또한 동마찰계수가 0.4 이하이고 필름의 헤이즈(탁도)는 4.0 이하 이다.

본 발명에 있어서 필름의 각종 물성은 아래 방법으로 평가 하였다.

· 횡방향 및 종방향 열팽수축율(%)

길이 20cm × 폭 20cm의 필름 시편을 100℃에서 30초 동안 열처리한 후 열처리 전후의 횡방향과 종방향 길이를 아래 식에 대입하여 열팽수축율을 구한다.

$$\text{열팽수축율}(\%) = \frac{\text{열처리전 길이} - \text{열처리후 길이}}{\text{열처리전 길이}} \times 100$$

· 동마찰계수

ASTM D 1904 방법으로 필름면의 동마찰계수를 측정 한다.

· 헤이즈(탁도)

ASTM D 1004 방법으로 필름의 탁도를 측정 한다.

이하 실시예 및 비교실시예를 통하여 본 발명을 더욱 구체적으로 살펴본다. 그러나 본 발명이 하기 실시예에만 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

PTT 30중량%, PET 30중량% 및 PETG 40중량%를 압출기에 투입함과 동시에 수지전체 중량대비 단경이 0.9μm이고 장경이 1μm(단경/장경 비 : 0.9)인 구형 이산화실리카 0.2중량%를 첨가하여 이들을 용융, 혼합 후 필름 상으로 압출한다. 계속해서 압출된 필름을 30℃로 급냉하고, 이를 다시 텐터방식의 횡연신기에서 4.0배의 연신비로 횡연신 한다. 이때 횡연신 온도는 75℃로 한다. 계속해서 횡연신된 필름을 80℃로 열처리하여 두께 40μ인 폴리에스테르계 연신 필름을 제조 하였다. 제조한 연신 필름의 물성을 평가해 본 결과는 표 2와 같다.

실시예 2 ~ 실시예 3 및 비교실시예 1 ~ 비교실시예 4

필름제조 조건을 표 1과 같이 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 공정으로 폴리에스테르계 연신 필름을 제조 하였다. 제조한 연신 필름의 물성을 평가해 본 결과는 표 1과 같다.

제조 조건

구 분		실시에 1	실시에 2	실시에 3	비교실시에 1	비교실시에 2	비교실시에 3	비교실시에 4
수지조성(중량%)	PTT	30	30	20	20	10	30	20
	PET	30	20	20	50	20	30	20
	PETG	40	50	60	30	70	40	60
입자(SiO ₂) 형태 및 함량	단경(μm)	0.9	1.6	2.85	부정형	부정형	부정형	부정형
	장경(μm)	1.0	2.0	3.0				
	단경/장경 비	0.9	0.8	0.95				
	함량(중량%)	0.2	0.1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
형연신조건	온도(°C)	75	80	85	90	80	100	110
	연신비	4.0	4.3	4.5	3.0	4.0	3.0	4.0
열처리 온도(°C)		80	80	80	85	85	100	100

필름 물성 평가 결과

구 분	열팽수축율(%)		헤이즈	마찰계수	필름 외관	후가공성
	종방향	횡방향				
실시에 1	- 0.5	57	3.5	0.38	양호	양호
실시에 2	0.8	61	3.0	0.35	양호	양호
실시에 3	2.0	68	3.5	0.32	양호	양호
비교실시에 1	6	40	4.2	0.5	양호	불량
비교실시에 2	11	65	3.8	0.55	불량	불량
비교실시에 3	2.0	32	3.8	0.44	양호	불량
비교실시에 4	1.2	43	3.8	0.48	양호	불량

발명의 효과

본 발명은 폴리에스테르계 수지로 구성되어 열수축특성, 투명성, 인쇄성, 보관성이 매우 우수하다. 아울러 본 발명은 소각폐기시 환경오염 문제가 없으며, 구형 무기입자가 함유되어 슬립성이 특히 우수하다. 그 결과 본 발명은 후가공 공정성이 크게 개선 될 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

폴리트리메틸렌테레프탈레이트(PTT) 10~69중량%, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 1~30중량% 및 디카르복실산 성분과 에틸렌글리콜(EG) 및 1,4- 싸이클로헥산디메탄올(CHDM)으로 구성된 글리콜 성분의 중축합 반응으로 제조되는 글리콜 모디파이드 코폴리에스테르(PETG) 30~60중량%가 불렌딩 되어 있으며, 단경/장경 비가 0.8~1.0인 구형 무기입자를 수지 전체 중량 대비 0.01~0.3중량% 함유하고, 헤이즈(Haze)가 4.0 이하이고, 동 마찰계수가 0.4 이하인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르계 고수축 연신 필름.

청구항 2.

1항에 있어서, 필름의 횡방향 열팽수축율(100°C× 30초)이 50~70%인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르계 고수축 연신 필름.

청구항 3.

1항에 있어서, 필름의 종방향 열충수축율($100^{\circ}\text{C} \times 30\text{초}$)이 5% 이하인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르계 고수축 연신 필름.

청구항 4.

1항에 있어서, 글리콜 모디파이드 코폴리에스테르(PETG)의 글리콜 성분 중 1,4- 싸이클로헥산디메탄올(CHDM) 함량이 10~30중량%인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르계 고수축 연신 필름.

청구항 5.

폴리트리메틸렌테레프탈레이트(PTT) 10~69중량%, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 1~30중량% 및 디카르복실산 성분과 에틸렌글리콜(EG) 및 1,4- 싸이클로헥산디메탄올(CHDM)으로 구성된 글리콜 성분의 중축합 반응으로 제조되는 글리콜 모디파이드 코폴리에스테르(PETG) 30~60중량%가 블렌딩 되어 있는 폴리에스테르계 수지에 단경/장경 비가 0.8~1.0인 구형 무기입자 0.01~0.3중량%(수지 전체 중량 대비)를 첨가하여 이들을 용융, 압출한 다음, 수지의 유리전이온도(T_g) 이하로 급냉하고 계속해서 $45\sim 85^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 3.5~5.0배의 연신비로 횡연신하고, (횡연신 온도 - 5°C)~(횡연신 온도 + 10°C)의 온도에서 열처리 함을 특징으로 하는 폴리에스테르계 고수축 연신 필름의 제조방법.